

超高压法によるPd-X系新規水素化物の合成(X = アルカリ金属、アルカリ土類金属、希土類金属)

著者	川上 真世
号	56
学位授与機関	Tohoku University
学位授与番号	工博第4643号
URL	http://hdl.handle.net/10097/61801

	かわ かみ まさ つぐ
氏 名	川 上 真 世
授 与 学 位	博士 (工学)
学位授与年月日	平成24年 3月27日
学位授与の根拠法規	学位規則第4条第1項
研究科, 専攻の名称	東北大学大学院工学研究科 (博士課程) 知能デバイス材料学専攻
学 位 論 文 題 目	超高压法による Pd-X 系新規水素化物の合成 (X = アルカリ金属、アルカリ土類金属、希土類金属)
指 導 教 員	東北大学教授 新田 淳作
論 文 審 査 委 員	主査 東北大学教授 新田 淳作 八戸高専校長 岡田 益男 東北大学教授 小池 洋二 東北大学教授 山根 久典

論文内容要旨

第1章 緒論

超伝導材料探索における金属水素化物の研究目的は、金属に水素を吸蔵させることによって、金属の価電子帯の構造、あるいはフォノン状態密度を変化させて T_c を向上させることと、水素を高密度に吸蔵させて、高 T_c が期待される金属水素と同様の状態を出現させて T_c を実現することにある。金属水素化物の超伝導特性に関していくつか報告があり、1972年に T. Skośkiewicz により、単体では超伝導を発現しないパラジウムにおいて、 $\text{PdH}_{x>0.8}$ の高水素濃度域で超伝導転移が報告された。Pd はアルカリ金属およびアルカリ土類金属を形成し、 NaPd_3H_2 では 1.6 K の超伝導転移が報告されており、Pd 系新規水素化物における超伝導が期待されている。

そこで、新規水素化物探索の有力な手法である超高压法に着目した。構成元素の圧縮率の違いにより、高压下では常圧下とは異なる原子半径をとるため、常圧下での合成法では得られない化合物が合成される可能性がある。また、GPa オーダーの圧力において水素の化学ポテンシャルは急増し、金属中への水素の固溶度が増加するため新規水素化物が合成される可能性がある。

本研究では、水素化物が超伝導を示す Pd 系に着目し、圧縮率が大きく水素化エンタルピーが負に大きい Pd との複合水素化物を形成すると考えられるアルカリ金属、アルカリ土類金属および希土類金属を構成元素として、超高压法により新規水素化物の探索を行い、得られた新規相の結晶構造、水素含有量、熱的安定性および磁気的性質の調査を行うことを目的とした。以下に本研究で得られた結果を要約する。

第2章 実験方法

試料は Ar 雰囲気グローブ・ボックス内にて原料粉末を目的組成に混合、圧粉・成形し、試料セルに入れ、キュービックアンビル式高压装置にて高压下で熱処理を施すことにより作製された。水素源には NaBH_4 と Ca(OH)_2 の混合物が用いられ、必要に応じて試料セル内に組み込まれた。試料評価には、相の同定に粉末 X 線回折、熱分析に DSC、水素放出特性の評価には TG-TDA-TDS、水素含有量測定に TG-DTA-TDS および溶解抽出法が用いられた。また、構造解析には晶系および格子定数の推定に指数付けプログラムである TREOR、格子定数の精密化に Jade、リートベルト解析およびシミュレーションに RIETAN-FP が用いられた。

第3章 Pd-RE-H系の超高压合成 (RE = Y, La)

Pd-Y-H系では、Pd- x mol%YH₃ ($x = 25-75$) において水素源を用いて 5 GPa、873-1273 K、8 h の条件で作製された試料から XRD により新規相が観察され、新規相は菱面体晶系 (空間群 $R\bar{3}c$ (No. 167)、格子定数 $a = 0.7957(1)$ nm, $c = 0.8540(1)$ nm) の結晶構造を有すると判断される。溶解抽出法により、新規相がほぼ単相で得られた Pd-25 mol%YH₃ 試料の水素含有量は 0.45 mass% であった。組成分析により新規水素化物は Pd:Y = 6:1 の組成比であり、合成された新規水素化物の化学式は YPd₆H_{1.83} と表される。熱分析により新規水素化物は 351 K 付近から吸熱反応を伴いながら分解が開始し、461 K 付近から開始する発熱反応を経て、YPd₃ へと分解した。

Pd-La-H系では、Pd-25 mol%LaH₃ において水素源を用いて 5 GPa、873 K、8 h の条件で作製された試料から XRD 新規相が観察され、新規相はにより立方晶系 (空間群 $Fd\bar{3}m$ (No. 227)、Prototype MgCu₂-type、格子定数 $a = 0.75255(9)$ nm) の結晶構造を有し、化学式 LaPd₂H_x で表されると判断される。熱分析により新規水素化物は 394 K 付近から吸熱反応を伴いながら分解した。また、Pd- x mol%LaH₃ ($x = 25-75$) において水素源を用いて 5 GPa、873 K、8 h の条件で作製された試料から XRD により新規相が観察され、新規相は菱面体晶系 (空間群 $R\bar{3}c$ (No. 167)、格子定数 $a = 0.8246(5)$ nm, $c = 0.8699(3)$ nm) の結晶構造を有する新規水素化物 LaPd_xH_y が合成された。熱分析により新規水素化物は 426 K 付近から吸熱反応を伴いながら分解した。更に、Pd- x mol%LaH₃ ($x = 33-75$) において水素源を用いて 5 GPa、873 K、8 h の条件で作製された試料から XRD により新規相が観察され、新規相は正方晶系 (空間群 $P4_2/c$ (No. 114)、格子定数 $a = 0.3828(1)$ nm, $c = 0.8012(2)$ nm) の結晶構造を有する新規水素化物 LaPd_xH_y と判断される。熱分析により新規水素化物は 508 K および 611 K 付近から吸熱反応を伴いながら分解した。

La 系で得られた立方晶系の新規水素化物を除き、水素化物において二価の価数を有する希土類金属系で報告されている Pd-RE 系 (RE = Eu, Yb) 水素化物とは異なる結晶構造を有する新規水素化物が合成され、得られた新規水素化物では希土類金属が三価の価数を有することが示唆された。

第4章 Pd-AE-H系の超高压合成 (AE = Mg, Ba)

Pd-Mg-H系では、Pd-55 mol%MgH₂ において水素源を用いずに 5 GPa、1073 K、2 h の条件で作製された試料から XRD により新規相が観察され、新規相は正方晶系 (空間群 $P4/mmm$ (No. 123)、Prototype AuCu-type、格子定数 $a = 0.32101(1)$ nm, $c = 0.30386(2)$ nm) の結晶構造を有すると判断される。溶解抽出法により、新規相がほぼ単相で得られた Pd-55 mol%MgH₂ 試料の水素含有量は 207 ppm であり、新規相は水素をほとんど含まない新規金属間化合物であると考えられる。組成分析により新規金属間化合物は Pd:Mg = 9:11 の組成比であり、合成された新規金属間化合物の化学式は Mg_{1.1}Pd_{0.9} と表される。熱分析により新規金属間化合物は 1273 K まで安定であった。

Pd-Ba-H系では、Pd- x mol%BaH₂ ($x = 33-75$) において水素源を用いて 5 GPa、873 K、8 h の条件で作製された試料から XRD により新規相が観察され、新規相は正方晶系 (空間群 $P4/mmm$ (No. 123)、Prototype AuCu-type、格子定数 $a = 0.39972(2)$ nm, $c = 0.41925(2)$ nm) の結晶構造を有すると判断される。熱分析により新規相がほぼ単相で得られた Pd-50 mol%BaH₂ 試料は 383 K、505 K、580 K 付近から三段階で吸熱的な水素放出が観察され、その水素含有量は 0.58 mass% であった。新規水素化物の化学式は BaPdH_{1.4} と表される。

Pd-Ba-H系で得られた新規水素化物について Pd-Ca-H系および Pd-Sr-H系により報告されている立方晶系の水素化物と類似の結晶構造を有する正方晶系の新規水素化物が得られた。得られた新規水素化物が正方晶系の結晶

構造であることについて、Pd-Ca-H 系および Pd-Sr-H 系と比較し四面体サイトの水素不足のため対称性低い構造となったと考えられる。

第5章 Pd-AM-H 系の超高压合成 (AM = Li, Na, K)

Pd-Li-H 系では、Pd-25 mol%LiH において水素源を用いて 5 GPa、873 K、8 h の条件で作製された試料から XRD により新規相が観察され、新規相は立方晶系 (空間群 $Fm\bar{3}m$ (No. 225)、Prototype NaCl-type、格子定数 $a = 0.384366(3)$ nm) の結晶構造を有し、化学式 $(\text{Pd}_{0.667}\text{Li}_{0.333})\text{H}_x$ と表されると判断される。また、Pd-40 mol%LiH において水素源を用いて 5 GPa、873 K、8 h の条件で作製された試料から XRD により新規相が観察され、新規相は立方晶系 (空間群 $Fm\bar{3}m$ (No. 225)、Prototype Ca₂Ge-type、格子定数 $a = 0.78946(2)$ nm) の結晶構造を有すると判断される。熱分析により試料から 352 K および 547 K 付近から吸熱的な水素放出が観察され、その水素含有量は 0.44 mass% であった。合成された新規水素化物の化学式は $(\text{Pd}_{0.686}\text{Li}_{0.314})_7\text{LiH}_{2.34}$ と表される。更に、Pd-50 mol%LiH において水素源を用いて 5 GPa、873 K、8 h の条件で作製された試料から XRD により新規相が観察され、新規相は正方晶系 (空間群 $I4_1/amd$ (No. 141)、Prototype LiFeO₂-type、格子定数 $a = 0.39299(2)$ nm, $c = 0.86364(5)$ nm) の結晶構造を有すると判断される。Figure 1 に示した Rietveld 解析の結果より、用いられた構造モデルは良い一致を示した。熱分析により試料から 390 K、445 K および 541 K 付近から吸熱的な水素放出が観察され、その水素含有量は 1.04 mass% であった。合成された新規水素化物の化学式は

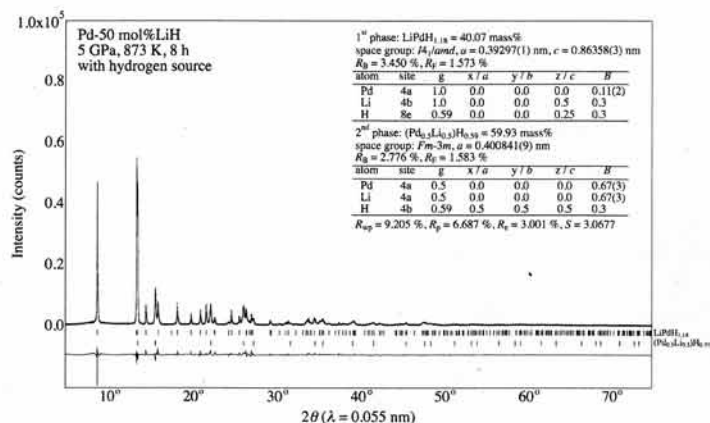


Figure 1 Rietveld refinement of Pd-50 mol%LiH prepared at 873 K for 8 h under 5 GPa with hydrogen source.

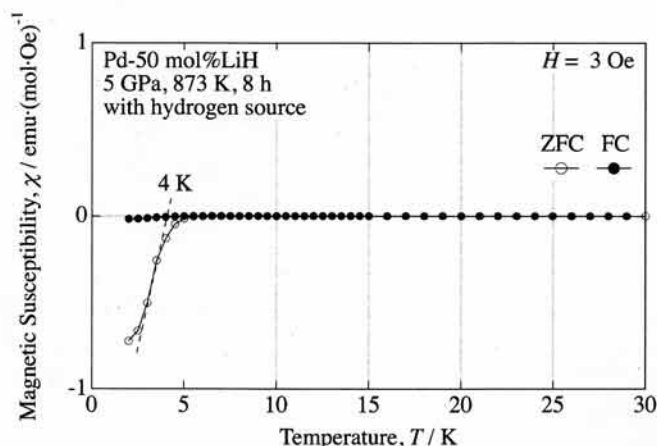


Figure 2 Temperature dependence of magnetization for Pd-50 mol%LiH prepared at 873 K for 8 h under 5 GPa with hydrogen source.

LiPdH_{1.18} と表される。Figure 2 に Pd-50 mol%LiH において水素源を用いて 5 GPa、873 K、8 h の条件で作製された試料の低磁場での磁気測定の結果を示す。この試料は 4 K において超伝導転移を示した。Pd-67 mol%LiH において水素源を用いて 5 GPa、873 K、8 h の条件で作製された試料から XRD により新規相が観察され、新規相は斜方晶系 (空間群 $Ima2$ (No. 46)、格子定数 $a = 0.39980(1)$ nm, $b = 0.88400(1)$ nm, $c = 0.37803(1)$ nm) の結晶構造を有すると判断される。熱分析により試料から 381 K、431 K および 560 K 付近から吸熱的な水素放出が観察され、その水素含有量は 0.90 mass% であった。合成された新規水素化物の化学式は LiPdH_{1.02} と表される。

Pd-Na-H 系では、Pd-x mol%NaH (x = 25, 75) において水素源を用いて 5 GPa、873 K、2 h の条件で作製された試料から XRD により新規相が観察され、新規相は立方晶系 (空間群 $Fm\bar{3}m$ (No. 225)、Prototype NaCl-type、格子定

数 $a = 0.407919(5)$ nm) の結晶構造を有すると判断される。新規相がほぼ単相で得られた Pd-25 mol%NaH 試料の組成分析により新規相は Pd : Na = 82.5 : 17.5 の組成比であり、新規相の化学式は $(\text{Pd}_{0.825}\text{Na}_{0.175})\text{H}_x$ と表される。また、新規相が得られた試料は低磁場の磁気測定により超伝導転移は示さなかった。また、Pd-75 mol%NaH において水素源を用いて 5 GPa、873 K、2 h の条件で作製された試料から XRD により新規相が観察され、新規相は六方晶系（空間群 $P6_3mc$ (No. 186)、格子定数 $a = 0.5601(3)$ nm, $c = 1.0085(5)$ nm) の結晶構造を有する NaPd_xH_y と判断される。

Pd-Li-H 系、Pd-Na-H 系ともに Pd 水素化物と同じ結晶構造（空間群 $Fm-3m$ (No. 225)、Prototype NaCl-type）を有する Pd サイトの一部をアルカリ金属で置換された新規水素化物が合成された。その格子定数から水素量が不足しているため、試料は超伝導を示さなかったと考えられる。また、Pd-Li-H 系では、Li 量の増加とともに対称性の低い新規相が得られ、超伝導 4 K が観察された正方晶系の新規水素化物においては既存の水素化物超伝導体 NaPd_3H_2 との結晶構造の類似性から超伝導が発現されたと推察される。

第6章 総括

本研究によって Pd-アルカリ金属、アルカリ土類金属および希土類金属-H 系において、GPa オーダーの超高压法を用いて試料を作製することで、Table1 に示される新規相が得られた。

Table1 Crystal structures, lattice parameters, decomposition temperatures and magnetic properties of novel Pd-X-H hydrides and intermetallic compounds (X = Li, Na, K, Mg, Ba, Y, La).

Composition	Hydrogen Content	Novel Compound	Crystal Structure*	Lattice Parameter	Decomposition Temperature	Magnetic Property
Pd-x mol%YH ₃ (x = 25-75)	0.45 mass% (x = 75)	YPd ₆ H _{1.83}	R-3c	$a = 0.7957(1)$ nm $c = 0.8540(1)$ nm	371 K	paramagnetic
Pd-25 mol%LaH ₃	-	LaPd ₂ H _x	Fd-3m MgCu ₂ -type	$a = 0.75255(9)$ nm	400 K	paramagnetic
Pd-x mol%LaH ₃ (x = 25-75)	-	LaPd _x H _y	R-3c	$a = 0.8246(5)$ nm $c = 0.8699(3)$ nm	426 K	paramagnetic
Pd-x mol%LaH ₃ (x = 33-75)	-	LaPd _x H _y	P-42 ₁ c	$a = 0.3828(1)$ nm $c = 0.8012(2)$ nm	508 K or 611 K	-
Pd-55 mol%MgH ₂	207 ppm	Mg _{1.1} Pd _{0.9}	P4/mmm AuCu-type	$a = 0.32101(1)$ nm $c = 0.30386(2)$ nm	> 1273 K	paramagnetic
Pd-x mol%BaH ₂ (x = 33-75)	0.58 mass% (x = 50)	BaPdH _{1.4}	P4/mmm AuCu-type	$a = 0.39972(2)$ nm $c = 0.41925(2)$ nm	383 K	paramagnetic
Pd-33 mol%LiH	-	(Pd _{0.667} Li _{0.333})H _x	Fm-3m NaCl-type	$a = 0.384366(3)$ nm	-	paramagnetic
Pd-40 mol%LiH	0.44 mass%	(Pd _{0.686} Li _{0.314}) ₇ LiH _{2.34}	Fm-3m Ca ₇ Ge-type	$a = 0.78946(2)$ nm	352 K	paramagnetic
Pd-50 mol%LiH	1.04 mass%	LiPdH _{1.18}	I4 ₁ /amd LiFeO ₂ -type	$a = 0.39299(2)$ nm $c = 0.86364(5)$ nm	390 K	perfect diamagnetic $T_c = 4$ K
Pd-67 mol%LiH	0.90 mass%	LiPd _x H _{1.02}	Ima2	$a = 0.39980(1)$ nm $b = 0.88400(1)$ nm $c = 0.37803(1)$ nm	381 K	paramagnetic
Pd-x mol%NaH (x = 25, 75)	-	(Pd _{0.825} Na _{0.175})H _x	Fm-3m NaCl-type	$a = 0.407919(5)$ nm	-	paramagnetic
Pd-75 mol%NaH	-	NaPd _x H _y	P6 ₃ mc	$a = 0.5601(3)$ nm $c = 1.0085(5)$ nm	-	-

*metal
sublattice

論文審査結果の要旨

McMillan により、Li 系水素化物において理論的に高い超伝導転移温度の可能性が示唆されている。Pd 水素化物

は $\text{PdH}_{x>0.8}$ の高水素濃度域で超伝導を示し、アルカリ金属およびアルカリ土類金属を形成し、 NaPd_3H_2 では 1.6 K の超伝導転移が報告されていることから、Pd 系新規水素化物において超伝導を発現する可能性がある。本論文は、新規化合物探索に有効な超高压法を用いて、水素化物が超伝導を発現する Pd と、アルカリ金属、アルカリ土類金属および希土類金属を構成元素として選択し、新規水素化物の合成およびその水素含有量、結晶構造、熱的安定性および磁氣的性質について調査を行ったもので、全編 6 章よりなる。

第 1 章では、緒論として超高压法による Pd-X 系新規水素化物の合成 (X = アルカリ金属、アルカリ土類金属、希土類金属) に関する背景および目的について述べられている。

第 2 章では、実験方法として超高压法による試料作製方法、ならびに試料評価方法について説明されている。

第 3 章では、三価の価数を有する希土類金属を構成元素として、Pd-希土類金属-H 系について、新規水素化物の作製とその水素含有量、結晶構造、熱的安定性および磁氣的性質について調査されている。その結果、Y 系において菱面体晶系の新規水素化物が得られ、La 系においては立方晶系、菱面体晶系および正方晶系の三種類の新規水素化物が得られた。しかしながら、いずれの新規相においても超伝導は示さないことが判明した。La 系で得られた立方晶系の新規水素化物を除き、水素化物において二価の価数を有する希土類金属系で報告されている Pd-RE 系 (RE = Eu, Yb) 水素化物とは異なる結晶構造を有する新規水素化物が合成され、得られた新規水素化物では希土類金属が三価の価数を有することが示唆された。

第 4 章では、二価の価数を有するアルカリ土類金属を構成元素として、Pd-アルカリ土類金属-H 系について、新規水素化物の作製とその水素含有量、結晶構造、熱的安定性および磁氣的性質について調査されている。その結果、Mg 系において正方晶系の新規金属間化合物が得られ、Ba 系においては Ca 系および Sr 系により報告されている立方晶系の水素化物と類似の結晶構造を有する正方晶系の新規水素化物であることが判明した。得られた新規水素化物が正方晶系の結晶構造であることについて、Ca 系および Sr 系と比較し四面体サイトの水素不足のため対称性の低い構造となったと考察されている。Pd-アルカリ土類金属-H 系についてもまた、いずれの新規相においても超伝導は示さないことが判明した。

第 5 章では、Pd との水素化物について超伝導の報告のある Na と同族のアルカリ金属を構成元素として、Pd-アルカリ金属-H 系について、新規水素化物の作製とその水素含有量、結晶構造、熱的安定性および磁氣的性質について調査されている。その結果、Li 系において二種類の立方晶系の新規水素化物と正方晶系および斜方晶系の四種類の新規水素化物が得られ、Na 系においては立方晶系および六方晶系の二種類の新規水素化物が得られた。Li 系、Na 系ともに Pd 水素化物と同じ結晶構造を有する新規水素化物が合成されており、磁氣的性質についてそれらの格子定数および水素含有量の観点から考察されている。Li 系で得られた正方晶系の新規水素化物においては超伝導 4 K が観察され、既存の水素化物超伝導体 NaPd_3H_2 との結晶構造の類似性から超伝導の発現が考察されている。

第 6 章では、総括として各章のまとめと本研究により得られた Pd 系新規水素化物についてまとめられている。

以上要するに、本論文は超高压法により作製された Pd 系新規水素化物について、その水素含有量、結晶構造、熱的安定性および磁氣的特性を明らかにするとともに、Pd-X-H 系 (X = アルカリ金属、アルカリ土類金属、希土類金属) の超伝導について考察し、水素化物超伝導材料の材料設計における Pd の役割を提示したもので、材料物性学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士(工学)の学位論文として合格と認める。